

銀-多価金属二元液体合金のホール係数とそれに関連する電子的性質

著者	黒羽 正男
号	495
発行年	1974
URL	http://hdl.handle.net/10097/9231

氏 名	くろ は まさ お 黒 羽 正 男
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 5 0 年 3 月 2 5 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	銀一多価金属二元液体合金のホール係数とそれに関 連する電子的性質
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 鈴 木 謙 爾
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 鈴 木 謙 爾 東 北 大 学 教 授 井 垣 謙 三 東 北 大 学 教 授 金 子 秀 夫 東 北 大 学 教 授 平 野 賢 一 東 北 大 学 助 教 授 田 中 実

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

銀一多価金属二元液体合金に関して、従来混合熱、電気抵抗ならびに熱電能等の研究が行われている。これら諸性質に認められる対照的な違いから、銀一多価金属二元液体合金は、Ag-Sn および Ag-Sb 系等の第 1 グループと Ag-Pb および Ag-Bi 系等の第 2 グループに分けて、しばしば議論されている。すなわち、第 1 グループでは 20～30 at% Sn または Sb の組成近傍で混合熱は負の発熱反応を示し、かつ電気抵抗は鋭い極大を示しその温度係数は負となる。他方、第 2 グループでは、混合熱は全組成範囲で正の吸熱反応を示し、電気抵抗は正の温度係数を有するブロードな山を示すのみである。上述の第 1 グループの特異な挙動を説明するために、液体状態において異種原子間に一種の共有結合的な分子状会合状態すなわち 'pseudo-molecule' が

存在するとする考え方がある。

本論文においては、電子輸送の現象に関連して、このような 'pseudo-molecule' の存在を仮定する考え方が妥当であるか否かを検討するため、上述の4つの液体合金系について、ホール係数ならびにX線回折の測定および電気抵抗と熱電能の数値計算が行われた。

第2章 銀—多価金属二元液体合金のホール係数

ホール係数は、試料電流および磁場ともに交流を用いるいわゆる二交流法を用いて測定された。試料電流ならびに磁場の周波数はそれぞれ73Hzおよび63Hzである。ホール電圧 \tilde{V}_H は、電流および磁場の周波数の和あるいは差として測定されるが、本実験では差の10Hz成分のみを選択的に増巾し利用した。二交流法においては、電流磁気効果および熱磁気効果のNernst効果あるいはRighi-Leduc効果等による誤差を周波数の違いを利用してほとんど完全に除去することができるので、液体金属の示す小さなホール電圧に対しても精度のよい測定結果を得ることが可能となる。

ホール係数 R_H は、試料電流 \tilde{I}_0 、磁場 \tilde{H}_0 および試料の厚みを d とすれば、

$$R_H = \frac{\sqrt{2} \cdot d \cdot \tilde{V}_H}{\tilde{H}_0 \cdot \tilde{I}_0} \quad (1)$$

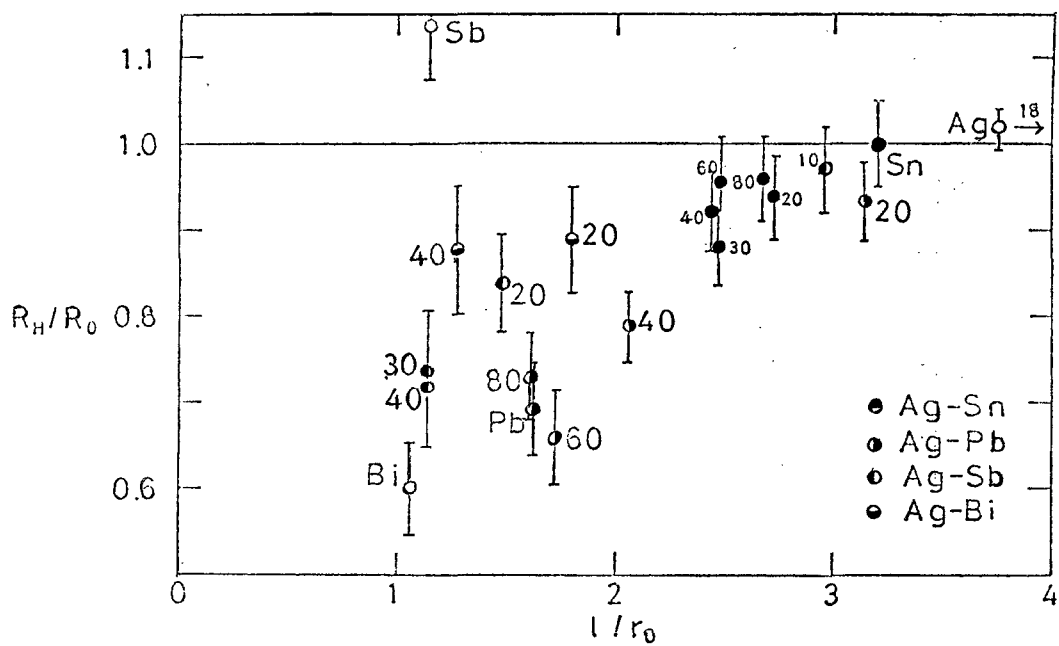
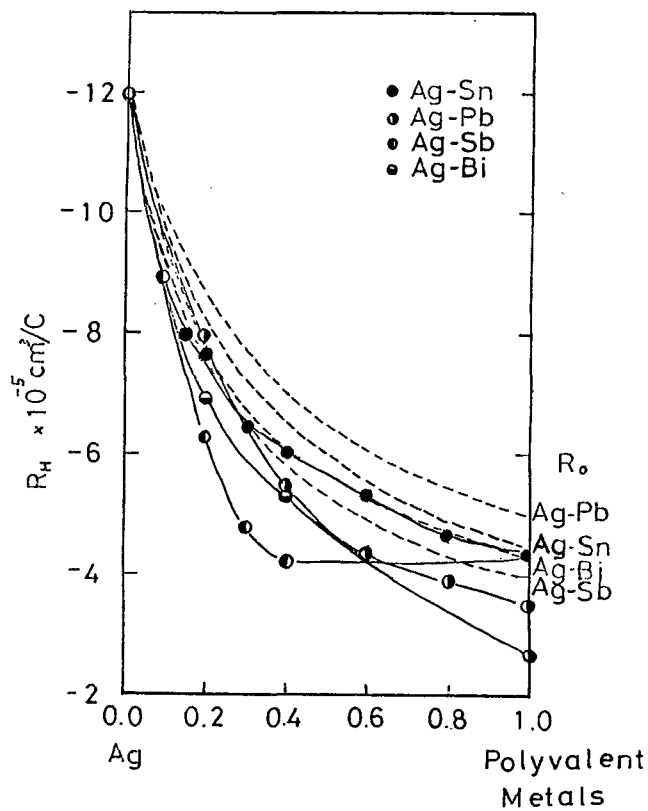
から求めることができる。さて、伝導電子に対する自由電子模型では、ホール係数 R_H は

$$R_H = - \frac{1}{n e c} \quad (2)$$

と表わされる。ここで、 n は伝導電子の数密度、 e は電子の電荷の絶対値および c は光速である。このように、ホール係数 R_H の測定から伝導電子の数密度 n を決定することができる。

4つの液体合金系におけるホール係数 R_H はほとんど温度変化を示さないことが見いだされた。図1に4つの液体合金系の融点直上における R_H の組成変化を示す。図中の破線は(2)式の n を価電子はすべて伝導電子であるとみなして計算したいわゆるホール係数の自由電子値 R_0 である。Ag-SnおよびAg-Sb系では、 R_H の R_0 からの逸脱は20~30at% SnまたはSbの組成近傍で最も大きくなっている。一方、Ag-PbおよびAg-Bi系では、PbあるいはBiの濃度が増加するにつれて R_H は R_0 から大きく逸脱する傾向を示す。

測定された $|R_H|$ は $|R_0|$ よりも4つの液体合金系いずれにおいても小さくなっており、このことは(2)式にしたがえば、伝導電子数が価電子数よりも多くなっていることに対応する。しかし、このように考えることは、非常な無理を内蔵しているといえる。すなわち、いま $\bar{n} = n_0$ と考えて、 R_0 に対する R_H の比 R_H/R_0 を実測の電気抵抗から求められた平均自由行程 ℓ を平均最近接原子間距離 r_0 で除した値 ℓ/r_0 に対してプロットして得られた関係を図2に示す。 $1 < \ell/r_0$



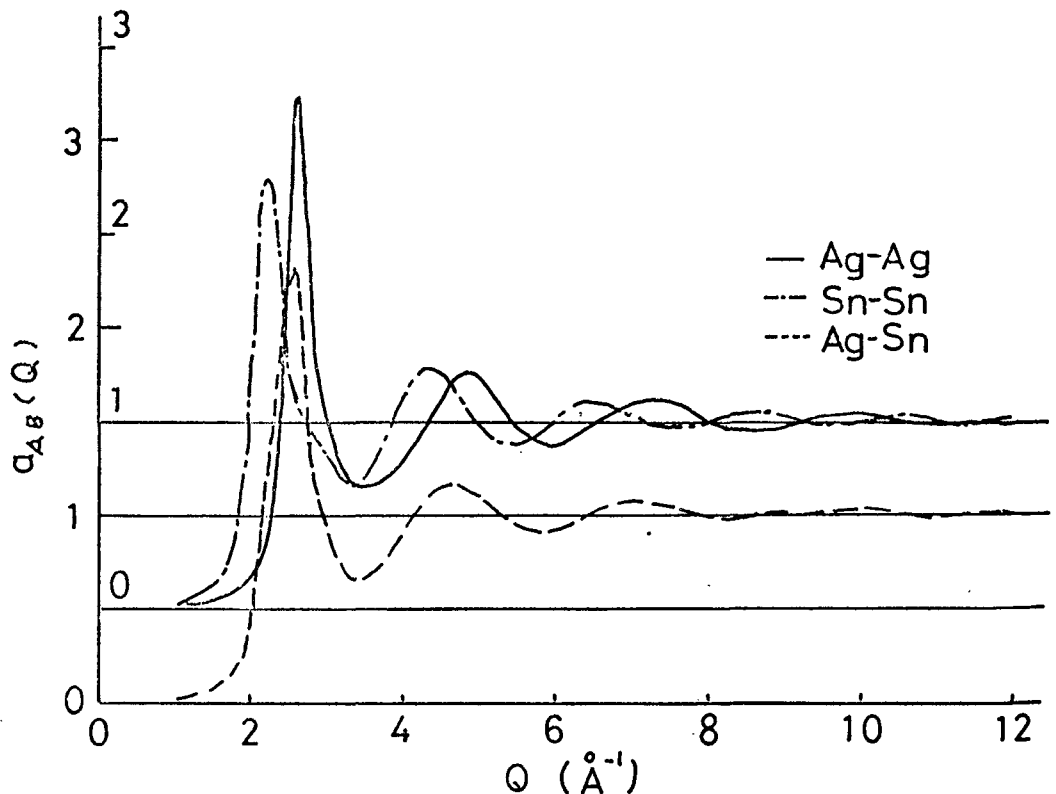
< 3 の範囲では、 l/r_0 が小さくなるにしたがい、 R_H/R_0 は 1 からますますずれる。同様な関係は純金属液体においても観察されることが確かめられた。このことは、銀-多価金属二元液体合金のホール係数は伝導電子のイオン系による散乱の効果が濃厚に反映していることを示している。

以上の結果から、銀-多価金属二元液体合金では、第 1 ならびに第 2 グループの間にホール係数の挙動の差異はなく、特に第 1 グループでは 'pseudo-molecule' が形成されているとする実証の根拠を見出すことはできなかった。すなわち、ホール係数の測定結果は、両グループとも電子論的には統一的に理解できることを示唆しており、したがって、第 3 章において伝導電子の散乱中心となるイオン系の位置分布を、また第 4 章においてその大きさを求めることにした。

第 3 章 銀-多価金属二元液体合金の構造因子

液体試料の自由表面を用いる Bragg-Brentano 配置のゴニオメーターにより、X 線の回折強度を測定し全構造因子 $a(Q)$ を導出した。 $a(Q)$ の組成依存性は、4 つの液体合金系いずれにおいてもよく類似している。

また、これらの系に対する 3 つの部分構造因子 $a_{\alpha\beta}(Q)$ (α または $\beta = \text{Ag}$ または多価金属) を、組成依存性が小さいとする立場に立ち、求めた。Ag-Sn 系に対する結果を図 3 に示す。

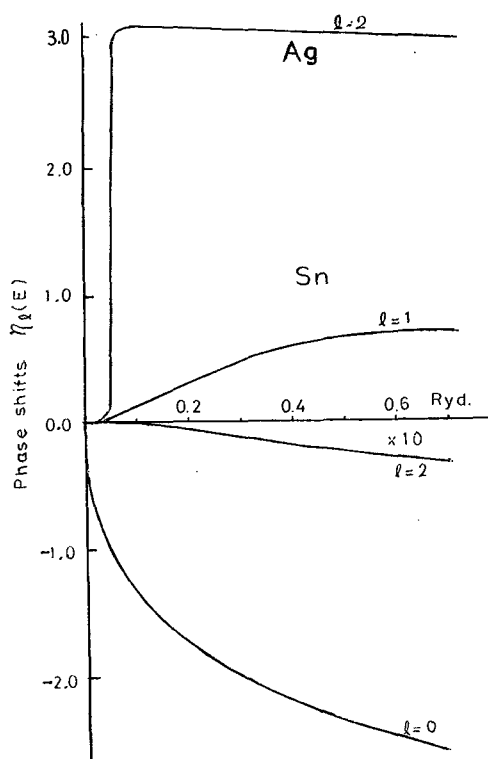


$a_{\text{Ag-Ag}}$ および $a_{\text{Sn-Sn}}$ は、それぞれの純金属の構造因子 a_{Ag} および a_{Sn} と比較して、第1ピーク位置はそれぞれ一致しその高さは大きくなる。 $a_{\text{Ag-Sn}}$ の第1ピーク位置は $a_{\text{Ag-Ag}}$ のそれに近い。同様な傾向は他の3つの液体合金系においても観察されている。これらの結果は、第1および第2グループの間にイオン系の分布に関して、大きな差異があることを特に示しているものではない。

第4章 液体金属中のイオン系有効ポテンシャルと位相のずれ

イオン系の有効ポテンシャルの大きさは、位相のずれ $\eta_\ell(E)$ により表わすことができる。液体金属中のイオン系有効ポテンシャルをマフィン・ティン型と仮定し、周囲のイオンからの寄与を二体分布関数を用いて考慮に入れて、そのクーロン相互作用の部分と交換相互作用の部分を決した。このようにして求められた有効ポテンシャルに対する Schrödinger 方程式を数値的に解き、エネルギー E の関数として $\eta_\ell(E)$ ($\ell = 0, 1, 2$, ℓ は軌道角運動量) を求めた。

Ag では、4d-電子の効果のため、 $\eta_2(E)$ は共鳴準位を示すが、多価金属の $\eta_\ell(E)$ は全く異なる挙動を示す。図4に Ag と Sn の $\eta_\ell(E)$ を示す。さて、電気抵抗等の電子輸送的現象においては、



フェルミ・エネルギー E_F での $\eta_\ell(E)$ の値が必要である。 E_F は固体のバンド構造を考慮に入れて決定された。

自由電子に近い電子の立場に立って、Ziman は電気抵抗 ρ に対して、 $a(Q)$ と $\eta_\ell(E_F)$ から次の様な表式を導いている。

$$\rho = \frac{3\pi Q_0}{e^2 \hbar V_F^2} \int_0^1 d\left(\frac{Q}{2k_F}\right) \left(\frac{Q}{2k_F}\right)^3 a(Q) |t(E_F, Q)|^2 \quad (3)$$

$$t(E_F, Q) = \frac{-2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{Q_0} \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin \eta_\ell(E_F) e^{i\eta_\ell(E_F)} \times P_\ell(\cos \theta) \quad (4)$$

ここで、 V_F はフェルミ速度、 Q_0 は原子体積、 \hbar はプランク定数、 m は電子の質量、 $P_\ell(\cos \theta)$ は Legendre の多項式および t は t -マトリックスである。第3章の $a(Q)$ と本章における $\eta_\ell(E_F)$ を用いて数値計算された純金属液体に対する ρ の結果は、実測の値をかなりよく再現していることが見出された。

第5章 銀-多価金属二元液体合金の電気抵抗ならびに熱電能

Ziman と Faber は、(3)式の $a(Q) |t(E_F, Q)|^2$ のかわりに(5)式の $\langle T_{Alloy} \rangle^2$ を代入することにより、 ρ の表式を二元液体合金系に拡張した。

$$\begin{aligned} \langle T_{Alloy} \rangle^2 = & C_A |t_A|^2 (1 - C_A + C_A a_{AA}) \\ & + C_B |t_B|^2 (1 - C_B + C_B a_{BB}) \\ & + C_A C_B (t_A^* t_B + t_A t_B^*) (a_{AB} - 1) \end{aligned} \quad (5)$$

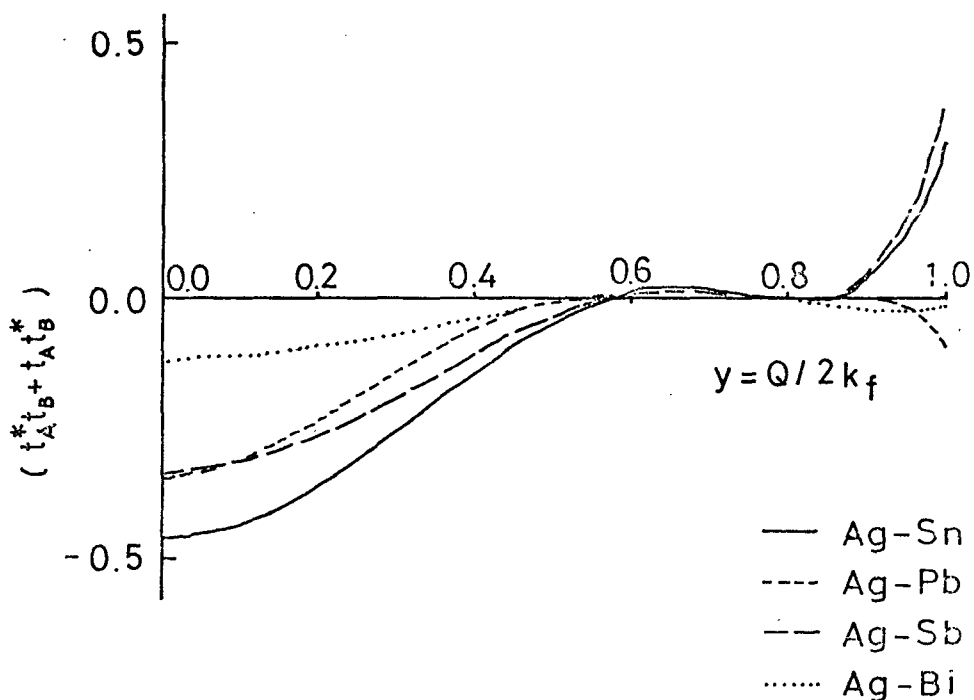
C_A および C_B は、A および B 合金要素の濃度である。また、熱電能 S は

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e E_F} \left(- \frac{\partial \ell_n \rho(E)}{\partial \ell_n E} \right)_{E=E_F} \quad (6)$$

と表わされる。ここで、 k_B はボルツマン定数および T は絶対温度である。

第3章で求められた $a_\alpha \rho(Q)$ と第4章の $t(E_F, Q)$ を用いて、4つの液体合金系の ρ と S の数値計算が行なわれた。その結果、第1グループの ρ の鋭い極大および第2グループの ρ のブロードな山を半定量的に再現することができた。また、 S の計算結果も定性的に他の研究者による実験値とかなりよい一致を示すことが見出された。

このように、銀-多価金属二元液体合金の電子輸送的性質は、第1ならびに第2グループともに自由電子に近い電子の近似の立場で統一的に理解できた。第1および第2グループ間の ρ の顕著な差異は、図5に示すように、(5)式中の2つの t -マトリックスのクロス・ターム ($t_A^* t_B + t_A t_B^*$) の差異に第一義的に起因することがわかった。すなわち、($t_A^* t_B + t_A t_B^*$) は



第1グループでは、 $y = Q / 2 k_f \approx 1$ 近傍で正の大きな値をとる。これに反し、第2グループでは負となっている。第1グループの20～30 at % SnまたはSbの組成近傍における ρ の負の温度係数も、 $(t_A^* t_B + t_A t_B^*)$ の挙動の差異により理解することができた。

第6章 総 括

第2章から第5章までに得られた結論を総括し、銀-多価金属二元液体合金の電気抵抗や混合熱に見られる対照的な差異を示す挙動が、液体合金のイオン系の散乱有効ポテンシャルの差異に由来することをつきとめた。

審 査 結 果 の 要 旨

銀とb族多価金属との二元液体合金は、その示す物理的性質の対照的な違いにしがって、二種類に分類されることが知られている。すなわち、Ag-SnあるいはAg-Sb系の第1の合金グループでは、ある組成領域において電気抵抗が鋭いピークを示し、混合熱が発熱となる。ところが、Ag-PbあるいはAg-Bi系の第2の合金グループでは、電気抵抗はブロードな山を示し、混合熱は吸熱となる。このような差異を説明するため、第1グループの合金系においては異種原子間に共有結合が生じ分子状会合状態が形成されるとしばしば考えられている。本研究は、銀-多価金属二元液体合金において、かかる考え方が妥当であるか否かを上記四つの液体合金系についてホール係数ならびにX線回折の測定および電気抵抗の数値計算によって検討したものであり、全編6章よりなっている。

第1章は序論であり、従来の研究を概観し、本研究の意義と目的を述べている。

第2章では、2交流法によるホール係数の測定原理、装置の工夫改良ならびに測定結果が述べられている。第1ならびに第2グループの間にホール係数の温度あるいは組成依存性の差異がなく、いずれも測定値が自由電子値よりも小さいこと、そして伝導に關与する電子のイオン系による散乱の効果がホール係数に濃厚に反映していることが見い出された。

第3章では、液体合金中におけるイオン系の散乱ポテンシャルの位置分布、さらには異種原子間の分子状会合状態の存否を調べるためX線回折が測定され、その実験方法と測定結果が述べられている。測定された液体合金の全構造因子ならびに部分構造因子は、伝導電子が關与する波数領域内では、両グループの間には本質的差異がないことが見い出された。

第4章では、液体金属中のイオン系の有効散乱ポテンシャルがマフィン・ティン型を仮定して第一原理から求められ、Ziman-Faber理論にしたがって見かけ上著しい差異を示す両グループの電気抵抗を統一的に説明する試みがなされた。

第5章では、第3章において求められた構造因子を用いて電気抵抗と熱電能の数値計算が行われ、従来の測定結果と本計算結果の比較検討を行っている。その結果、第1グループの液体合金にみられる電気抵抗の鋭いピークや負の温度係数は、特定の共有結合性分子状会合状態を液体合金中に持ち込まなくても、自由電子に近い電子模型の立場から、イオン系の有効散乱ポテンシャルの差異に着目して統一的に理解できることが示された。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は銀-多価金属二元液体合金の電気抵抗や混合熱に見られる対照的な差異を示す挙動が、液体金属中のイオン系の散乱有効ポテンシャルの差異に第一義的に由来することをつきとめ、工学上の発展が期待されている液体金属の研究に一つの進歩をもたらしたものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。